Ueber die

n-Oxychlorphosphine einiger Xylidine.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität zu Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Wilhelm Herbst

Apotheker

aus Seehausen bei Magdeburg.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1895.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

Einleitung.

Von den Phosphor-Verbindungen der aromatischen Reihe, welche den einwertigen Rest „PCl_2“, der von A. Michaelis als Chlorphosphin bezeichnet wird, an Stelle von Wasserstoff enthalten, ist eine grosse Anzahl möglich; je nach der Stellung des ersetzten Wasserstoffatomes kann man die Verbindungen in verschiedene Klassen einteilen. Die einfachsten sind die Chlorphosphine; hier ist das ersetzte Wasserstoffatom direkt am Kohlenstoff des Benzolkernes gebunden gewesen. War der Wasserstoff an dem Stickstoff eines Benzolabkömmlings gebunden, so entstehen die n-Chlorphosphine; war er an Sauerstoff gebunden, die o-Chlorphosphine. Ausser diesen sind noch die s-Chlorphosphine zu erwähnen, bei welchen der PCl_2-Rest die Stelle eines an Schwefel gebundenen Wasserstoffatomes eingenommen hat.

Von den Chlorphosphinen hat A. Michaelis seit 1873 nach verschiedenen Methoden eine grosse Anzahl dargestellt, z. B. das Phenylchlorphosphin oder Phosphenylchlorid:

$$C_6H_5PCl_2,$$

ferner das Tolylchlorphosphin:

$$C_6H_4CH_3PCl_2,$$

das Anisylchlorphosphin:

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\PCl_2\end{cases}$$ u. s. w.

An diese Chlorphosphine schliessen sich die Oxychlorphosphine und die Phosphinsäuren an, z. B.:

$C_6H_5POCl_2$ und $C_6H_5PO(OH)_2$.

Durch Eintritt von zwei oder drei organischen Resten in PCl_3 entstehen die secundären Chlorphosphine, wie $(C_6H_5)_2PCl$ und tertiären Verbindungen, z. B.:

$(C_6H_5)_3P$,

von welchen sich dann Oxyverbindungen und Säuren, wie z. B.:

$(C_6H_5)_2POCl$, $(C_6H_5)_2POOH$ und $(C_6H_5)_3PO$

ableiten.

Die o-Chlorphosphine sind zuerst von Noak[1]) durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Phenole erhalten worden, z. B.:

$C_6H_5OPCl_2$ Monophenylphosphorigsäurechlorid oder Phenol-o-chlorphosphin,

$(C_6H_5O)_2PCl$ Diphenylphosphorigsäurechlorid oder Diphenol-o-chlorphosphin

und die tertiäre Verbindung

$(C_6H_5O)_3P$.

Von den beiden Chloriden sind auch die Säuren dargestellt werden:

$(C_6H_5O)P(OH)_2$ phenol-o-phosphinige Säure und

$(C_6H_5O)_2POH$ diphenol-o-phosphinige Säure.

Auch die entsprechenden Oxyverbindungen sind hiervon dargestellt, z. B.:

$C_6H_5OPOCl_2$ Monophenylphosphorsäurechlorid oder Phenol-o-Oxychlorphosphin,

welches von Jacobsen[2]) durch Eintragen von Phenol in Phosphoroxychlorid und fraktionirte Destillation aus dem Reaktionsgemisch als schwere, stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten wurde.

---

[1]) Annalen 218, 85.

[2]) Ber., 8 Jahrg., Bd. 2, Seite 1521.

Das Diphenylphosphorsäurechlorid

$$(C_6H_5O)_2POCl$$

gewann derselbe durch Destillation aus den höher siedenden Anteilen desselben Gemisches. Auch den neutralen Phosphorsäurephenylaether oder das tertiäre o-Phosphinoxyd

$$(C_6H_5O)_3PO$$

erhielt er bei dieser Gelegenheit, und zwar aus den höchst siedenden Bestandteilen, in weissen Nadeln.

Die Monophenylphosphorsäure oder Phenyl-o-phosphinsäure

$$C_6H_5OPO(OH)_2$$

wurde von Jacobsen aus dem entsprechenden Chlorid leicht durch Eingiessen desselben in Wasser erhalten, während die Diphenylphosphorsäure

$$(C_6H_5O)_2POOH$$

erst durch längeres Kochen des Chlorids mit Wasser dargestellt werden konnte.

Von den s-Chlorphosphinen der aromatischen Reihe ist bis jetzt noch keins erhalten worden; vielleicht lassen sie sich von dem Thiophenol herleiten. In der aliphatischen Reihe ist von A. Michaelis[1]) das Aethyl-s-Chlorphosphin

$$C_2H_5SPCl_2$$

durch Einwirkung von Mercaptan auf Phosphortrichlorid erhalten worden.

Wenig untersucht sind bis jetzt die n-Chlorphosphine. Es ist nur eine solche Verbindung bekannt, nämlich das von Wichelhaus[2]) dargestellte Benzolsulfodichlorphosphamid

$$C_6H_5SO_2NHPCl_2$$

Wichelhaus erhielt dasselbe durch Behandeln von Benzolsulfonsäureamid mit Phosphorpenta-

[1]) Ber. 5, 7.
[2]) Ber. 5.

chlorid und Ausziehen des Produktes mit Aether in grossen Krystallen nach der Formel:

$$C_6H_5SO_2NH_2 + PCl_5 = C_6H_5SO_2NHPCl_2 + HCl + Cl_2.$$

Es scheint als ob diese Verbindungen sehr leicht unter Abspaltung von Salzsäure in Phosphazoverbindungen übergehen. Einen Beweis hierfür hat man in dem vor Kurzem von A. Michaelis und G. Schroeter gefundenen Phosphazobenzolchlorid

$$C_6H_5NPCl.$$

Sie erhielten diese Verbindung durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf trockenes, salzsaures Anilin:

$$C_6H_5NH_2HCl + PCl_3 = C_6H_5NHPCl_2 + 2HCl$$

$$C_6H_5NHPCl_2 = C_6H_5NPCl + HCl$$

als eine gut krystallisirende, beständige Verbindung und benannten sie nach dem ähnlich zusammengesetzten Diazobenzolchlorid.

Viel leichter lassen sich die n-Oxychlorphosphine erhalten, welche, ebenso wie die oben angeführten o-Chlorphosphine und o-Oxychlorphosphine, in primäre und secundäre Verbindungen zerfallen, z. B.:

$$C_6H_5NHPOCl_2, \quad (C_6H_5NH)_2POCl$$

primär. secundär.

Dann gehören noch hierher als tertiäre Verbindungen die Anilide, Toluide u. s. w. der Orthophosphorsäure, welche nach dieser Nomenclatur als n-Phosphinoxyde bezeichnet werden, z. B.:

$(C_6H_5NH)_3PO$ Tri-Anilin-n-Phosphinoxyd.

Zu erwähnen sind hier noch die von A. Michaelis und F. Oster beschriebenen Verbindungen. Sie erhielten durch Zusammenwirkung von Phosphoroxychlorid und Phenylhydrazin die tertiäre Verbindung $(C_6H_5NHNH)_3PO$, welche sie Phosphorylphenylhydrazid nannten. Durch Behandeln von Phenylhydrazin mit Phosphorchlorür gelangten sie

zu einer eigenartigen Verbindung, welche sich mit Wasser zu dem Dihydrazid der phosphorigen Säure

$$(C_6H_5NHNH)_2POH$$

umsetzte. Beständige und schöne krystallisirende Körper wurden durch Einwirkung der Chlorphosphine auf Phenylhydrazin erhalten, z. B. das Phosphenylphenylhydrazon

$$(C_6H_5P : NNHC_6H_5),$$

bei welchem, wie bei den Phosphazoverbindungen, der Phosphor mit dem Stickstoff durch doppelte Bindung zusammenhängt.

Die am längsten bekannten von allen diesen Verbindungen sind die n-Phosphinoxyde. H. Schiff[1]) stellte zuerst das Anilin-n-Phosphinoxyd oder Orthophosphorsäure-Anilid

$$(C_6H_5NH)_3PO$$

durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Anilin dar, ohne es weiter zu untersuchen. A. Michaelis[2]) und v. Soden beschäftigten sich eingehender mit der Verbindung und stellten auch 1878 die Phosphinsäure der secundären Verbindung, des Dianilin-n-Oxychlorphosphins $(C_6H_5NH)_2$ POOH dar. Diese secundäre Verbindung selbst

$$(C_6H_5NH)_2POCl$$

erhielt v. Soden nicht. P. Rudert[3]) stellte später die n-Phosphinoxyde der Toluidine und Naphtylamine und die entsprechenden Säuren der secundären n-Oxychlorphosphine dar. Nach den Untersuchungen desselben erwiesen sich die n-Phosphinoxyde als äusserst beständige Verbindungen, in deren Kern man auch Brom und NO_2-Gruppen einführen kann.

Die primären und secundären n-Oxychlorphosphine des Anilins und der Toluidine sind erst

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. **101,** 302.
[2]) das. 229, 334.
[3]) Ber. **26,** 565.

vor Kurzem von A. Michaelis und G. Schulze[1]) erhalten worden. A. Michaelis beobachtete die grosse Reaktionsfähigkeit des Thionylchlorids gegen die salzsauren Salze verschiedener aromatischer Amine. Dieser Umstand gab ihm Veranlassung, die Darstellung des Anilin-n-Oxychlorphosphins $C_6H_5NHPOCl_2$ mit Anwendung salzsauren Anilins zu versuchen. In Gemeinschaft mit G. Schulze gelang es ihm denn auch, die Verbindung durch Kochen von 1 Mol. des salzsauren Anilins mit ungefähr 2 Mol. Phosphoroxychlorids am Rückflusskühler zu erhalten. Auf gleiche Weise erhielten sie die n-Oxychlorphosphine der isomeren Toluidine.

Einen Abkömmling des Anilin-n-oxychlorphosphins, den Diphenolester der Monoanilidoorthophosphorsäure

$$O=P\begin{cases}NHC_6H_5\\OC_6H_5\\OC_6H_5\end{cases}$$

oder $C_6H_5NHPO(OC_6H_5)_2$

stellten zuerst O. Wallach[2]) und Th. Heymer dar. Sie erhielten ihn durch langsames Einwirken berechneter Mengen von Anilin und wasserfreiem Phenol auf Phosphoroxychlorid und Behandeln des Reaktionsproduktes mit kalter Natronlauge.

Durch Kochen von 1 Mol. Phosphoroxychlorids mit 2 Mol. salzsauren Anilins gelangte G. Schulze auch zu der sekundären Verbindung, dem Dianilin-n-Oxychlorphosphin

$$(C_6H_5NH)_2POCl,$$

welches v. Soden und Rudert nicht erhalten hatten. Auch vom o-Toluidin und p-Toluidin stellte er die secundären Verbindungen dar. Die den

---

[1]) Ber. **26**, 2937, **27**, 2572.

[2]) Berichte 8, 1235.

n-Oxychlorphosphinen dieser drei Amine entsprechenden Säuren, z. B.:

$$(C_6H_5NH)PO(OH)_2$$

konnte er nicht isoliren, denn mit Wasser zersetzen sich die n-Oxychlorphosphine in salzsaures Salz, Salzsäure und Phosphorsäure; Alkalien fällen aus der Lösung die freien Basen aus. Anders verhalten sich in dieser Hinsicht nach den Versuchen von Otto[1]) die n-Oxychlorphosphine derjenigen Amine, welche im Kern Halogenatome enthalten. Otto[1]) konnte aus dem p-Chloranilin-n-oxychlphosphin durch Ammoniak die Phosphinsäure in das Ammonsalz überführen und durch Ausfällen mit Salzsäure rein darstellen. Ebenso lässt sich die Phosphinsäure aus den p-Bromanilin-n-oxychlorphosphin gewinnen.

Schulze bestätigte auch die Versuche v. Sodens und Ruderts hinsichtlich der Dianilidoorthophosphorsäure und der Ditoluidoorthophosphorsäuren, indem er die Identität seiner aus den secundären Verbindungen abgeschiedenen Säuren mit den von jenen dargestellten nachwies. Ebenso constatirte er bei dem von ihm aus Anilin-n-oxychlorphosphin und wasserfreiem Phenol dargestellten Diphenolester den gleichen Schmelzpunkt mit dem von Wallach und Heymer beschriebenen und bewies somit auch die Richtigkeit des Versuchs derselben.

Es mag hier auch erwähnt werden, dass sich bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf mit Aether verdünntes Anilin oder Toluidin stets neben dem n-Phosphinoxyd salzsaures Anilin bildet und dieses mit überschüssigem Phosphoroxychlorid geringe Mengen der primären, wie auch der secundären Verbindung erzeugt. Der Umstand, dass es das

[1]) Dissertation, Rostock 1894.

sich nebenher bildende salzsaure Salz ist, welches das Zustandekommen der secundären Verbindung bedingt, war jedoch v. Soden und Rudert nicht bekannt.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Michaelis habe ich die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf drei isomere Xylidine

a-meta-Xylidin = $(CH_3)(CH_3)(NH_2)$ (1 3 4)

para- „ = $(CH_3)(CH_3)(NH_2)$ (1 4 2)

und a-ortho- „ = $(CH_3)(CH_3)(NH_2)$ (1 2 4)

untersucht.[1])

Die drei n-Phosphinoxyde wurden durch Einwirkung von 6 Mol. der freien Base auf 1 Mol. Phosphoroxychlorid erhalten. Sie zeigen im allgemeinen dieselben Eigenschaften, wie die von v. Soden und Rudert dargestellten analogen Verbindungen des Anilins und der Toluidine. Nur in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure sind die Xylidin-n-Phosphinoxyde von jenen verschieden. So berichtet Rudert von einem Gemisch von Nitroverbindungen, welches er bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure auf in Eisessig gelöstes Anilin-n-Phosphinoxyd erhielt. Die m-Xylidin- und o-Xylidin-n-Phosphinoxyde nahmen bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure nur eine NO_2-Gruppe in den Kern der Verbindung auf. Bei der para-Verbindung musste mit Eisessig sehr verdünnte Salpetersäure, um Zersetzung des n-Phosphinoxyds zu vermeiden, verwandt werden; doch auch hier trat nur ein NO_2-Rest ein.

Von den n-Oxychlorphosphinen war das der para-Verbindung durch Einwirkung von Phosphoroxy-

[1]) Der Einfachheit wegen sollen diese Xylidine im Folgenden als m-, p- u. o-Xylidin bezeichnet werden

chlorid auf salzsaures Xylidin am leichtesten zu gewinnen und auch am beständigsten. Am wenigsten beständig zeigte sich die ortho-Verbindung, was sich namentlich bei der Verarbeitung zu Derivaten geltend machte. Die Ester der drei entsprechenden n-Phosphinsäuren sind schön krystallisirende, beständige Körper. Durch Einführung von Aminresten, beziehungsweise durch Ersetzen der Cl-Atome in den Monoverbindungen durch diese entstehen gemischte n-Phosphinoxyde, z. B.:

$$C_6H_3(CH_3)_2NH \cdot PO \cdot (C_6H_5NH)_2$$
$$1\ 3\ 4$$

m-Xylidindianilin-n-phosphinoxyd

oder: $C_6H_3(CH_3)_2NH \cdot PO\ (C_6H_4CH_3NH)_2$
$1\ 3\ 4$

m-Xylidindi-o-toluidin-n-phosphinoxyd.

Es sind dies auch gut krystallisirende Verbindungen von grosser Beständigkeit, die leicht NO_2-Gruppen im Kern substituiren.

Die n-Phosphinsäuren der Monoverbindungen konnten in freiem Zustande von allen drei Isomeren nicht dargestellt werden.

Die von A. Michaelis mit v. Soden und von Rudert beschriebenen Verbindungen wie z. B.:

$(C_6H_5NH)_2PO(OH)$ Di-anilido-orthophosphorsäure

und $(C_6H_4CH_3NH)_2PO(OH)$

Di-toluido-orthophosphorsäure

sind von den drei Xylidinen nicht erhältlich; ebenso waren die den secundären Chloriden, wie z. B.:

$(C_6H_5NH)_2POCl$ und $(C_6H_4CH_3NH)_2POCl$

entsprechenden Xylidin-Verbindungen weder aus salzsaurem Xylidin und Phosphoroxychlorid, noch durch Einwirkung des betreffenden n-Oxychlorphosphins auf die entsprechende freie Base darstellbar.

Tri - m - Xylidin - n - phosphinoxyd.

$$[C_6H_3(CH_3)_2NH]_3PO$$
$$\left[\underset{1}{(CH_3)}\underset{3}{(CH_3)}\underset{4}{(NH_2)}\right]$$

Diese Verbindung kann durch direktes Eintragen von Phosphoroxychlorid in erwärmtes a-m-Xylidin gewonnen werden. Sie lässt sich aber auch durch längere Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf mit Aether verdünntes m-Xylidin darstellen; in letzterem Falle bildet sich neben dem gewünschten n-Phosphinoxyd noch eine nachher zu besprechende Verbindung, das n-Oxychlorphosphin des m-Xylidins, welches sich jedoch zusammen mit dem gleichzeitig bei der Reaktion gebildeten salzsauren Salz durch Ausziehen des Reaktionsproduktes mit Wasser entfernen lässt. Beim Kochen des salzsauren Salzes unseres Ausgangskörpers mit Phosphoroxychlorid konnte ich ebenfalls die Bildung von Tri-m-Xylidin-n-phosphinoxyd beobachten, während dieses beim Anilin und den Toluidinen nicht der Fall ist. Wahrscheinlich wird bei der ungleich heftigeren Reaktion des Phosphoroxychlorids mit salzsaurem Xylidin durch die damit verbundene hohe Temperatur ein Theil des salzsauren Xylidins zersetzt, indem Salzsäure entweicht und so etwas freies Xylidin entsteht.

Zur Darstellung des Körpers erwärmte ich in einem Kolben mit Steigerohr 72 Gramm m-Xylidin und liess allmählich 16 Gramm Phosphoroxychlorid

aus einem Scheidetrichter zu der Flüssigkeit tropfen. Die Masse erhitzte sich stark und wurde bald fest: sie wurde durch Erhitzen über der Flamme wieder verflüssigt und in kaltes Wasser gegossen, in dem sie zu grünlich-glasigen Klumpen erstarrte. Diese wurden im Mörser verrieben und zuerst, zwecks Ueberführung von noch unverändert gebliebenem m-Xylidin in salzsaures Salz, mit sehr verdünnter Salzsäure, dann mit destillirtem Wasser so lange ausgewaschen, als noch Chlor im Filtrat nachgewiesen werden konnte. Sodann wurde das n-Phosphinoxyd in Alkohol gelöst und durch mehrfache Krystallisation gereinigt. Es krystallisirt in blendend weissen, feinen Nadeln; ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure, weniger löslich in Aether, Benzol und Petroleumaether; in letzterem fast unlöslich. Auch in starker Alkalilauge und in conc. Ammoniakflüssigkeit ist das n-Phosphinoxyd etwas löslich, fällt aber beim Verdünnen des Lösungsmittels mit Wasser sofort aus, und zwar ohne dass auch ein Theil der Verbindung unter Abscheidung von Xylidin gespalten würde. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 198 °.

Zur Analyse musste die Substanz wohl vermischt mit gleichen Teilen Bleichromat und Kaliumdichromat verbrannt werden. Nur so war die Verbrennung eine vollkommene.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,3202 gr Substanz lieferten 0,8299 CO_2 und 0,2181 H_2O, entsprechend 0,2263 C und 0,0242 H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,76 %	C = 70,68 %
H = 7,37 %	H = 7,56 %

Mononitro-m-Xylidin-n-phosphinoxyd.

$$[C_6H_2NO_2(CH_3)_2NH]_3PO$$
$$\left[\begin{matrix}(CH_3)(CH_3)(NH_2)\\ 1\quad 3\quad 4\end{matrix}\right]$$

Zur Darstellung des Nitro-Toluidin-o-phosphinoxyds liess P. Rudert conc. Salpetersäure auf das in Eisessig gelöste n-Phosphinoxyd bei mässiger Erwärmung einwirken und fand, dass die sich beim Erkalten oder beim Eingiessen in Wasser ausscheidenden Krystalle aus einem Gemisch verschiedener Nitro-Produkte bestanden. Nur das p-Toluidin verhielt sich anders; hier bildete sich nur das Mononitro-n-phosphinoxyd, welches durch Eingiessen der erwärmten Mischung in kaltes Wasser in noch reichlicherem Maasse gewonnen wurde. Das Mononitro-m-Xylidin-n-phosphinoxyd konnte infolge seiner Leichtlöslichkeit aus dem erkalteten Reaktionsgemisch nicht direkt in Krystallen erhalten werden.

Zur Darstellung löste ich in einem Kolben 10 Gramm Tri-m-Xylidin-n-phosphinoxyd in ungefähr 50 cbcm Eisessig, fügte ein gleiches Volumen conc. Salpetersäure hinzu und erwärmte kurze Zeit gelinde auf dem Wasserbade. Vorsichtiges Erwärmen ist nötig, zu hohe Temperatur würde Aufschäumen und damit verbunden eine weitgehende Zersetzung hervorrufen. Dann goss ich die Flüssigkeit in ungefähr die vierfache Menge kalten Wassers, aus dem sich die Mononitroverbindung in braunroten, fein verfilzten Nadeln abschied. Durch mehrfach vorgenommenes Wiederauflösen in Eisessig und Eingiessen der Lösung in viel Wasser wurde die Verbindung schliesslich rein erhalten. Grössere Krystalle erzielte ich, indem ich zu der conc. Lösung der Substanz in Eisessig nur wenig Wasser fügte. Nach

einiger Zeit schieden sich am Boden des Gefässes dicke, rotbraune Nadeln aus. Die Verbindung ist in Eisessig, Alkohol, Aceton und Chloroform sehr leicht löslich, weniger leicht in Benzol und Petroleumaether; in Aether ist sie fast unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 55°.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,2502 gr Substanz lieferten 0,4863 CO_2 oder 0,1326 C und 0,1103 H_2O oder 0,0122 H.

Berechnet:	Gefunden:
53,13 % C	53,008 % C
4,98 % H	4,89 % H

m-Xylidin-n-oxychlorphosphin.

$$C_6H_3(CH_3)_2NHPOCl_2$$
$$\left[\underset{1}{(CH_3)}\underset{3}{(CH_3)}\underset{4}{(NH_2)}\right]$$

Das m-Xylidin-n-oxychlorphosphin entsteht sowohl durch längeres Kochen von Phosphoroxychlorid mit reinem m-Xylindin, als auch, wie schon bei dem Tri-m-Xylidin-n-phosphinoxyd arwähnt wurde, auf mit Aether verdünntes m-Xylidin. Doch bildet sich in der Hauptsache das n-Phosphinoxyd, und es lohnt daher die Darstellungsweise in beiden Fällen nicht. Eine verhältnissmässig gute Ausbeute erhielt ich durch längeres Kochen von 1 Mol. salzsaurem m-Xylidin mit 2 Mol. Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler. Grundbedingung ist jedoch die Verwendung von staubtrockenem salzsauren Salz, wie man es nur durch Einleiten von trockenem HCl-Glas in aetherische Lösung des Xylidins erhalten kann. Schon Spuren von Feuchtigkeit beeinträchtigten die Bildung des n-Oxychlorphosphins sehr, und es trat Schmierenbildung ein.

Fünfzig Gramm salzsauren m-Xylidins wurden mit der doppelten Menge Phosphoroxychlorids in einem Kolben am Rückflusskühler so lange gekocht, bis die ganze Masse flüssig geworden war. Unter reichlicher Salzsäureabscheidung ging die Reaktion vor sich. Die grösste Ausbeute erhielt ich, indem ich das Gemisch ungefähr achtundvierzig Stunden lang auf dem Wasserbade kochte und zum Schluss den Rest des noch nicht angegriffenen salzsauren Salzes durch Erhitzen des Kolben-Inhaltes über der freien Flamme löste. Die jetzt braune, syrupartige Flüssigkeit wurde nun zum Erkalten zur Seite gestellt und mit dem dreifachen Volumen Petroleumaethers übergossen. Erst nach längerem Stehen und Reiben mit einem Glasstab wurde das Gemisch etwas fest, und es zeigte sich neben einer schwarzen, harzigen Masse eine Menge kleiner Krystallnadeln, die aber ebenfalls gefärbt und schmierig waren. Mittels Benzol, in welchem diese Nadeln leicht löslich sind, konnten sie nicht aus der harzigen Masse rein erhalten werden, denn auch letztere löste sich darin vollständig. Durch Kochen mit Petroleumaether, in welchem das Chlorid allerdings schwer löslich (ungefähr 1 : 100), gelang es mir jedoch, dasselbe zu isoliren. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirte die Verbindung bei schnellem Erkalten in blendend weissen, kleinen Nadeln, die durch Abpressen auf Fliesspapier von dem anhaftenden Petroleumaether befreit wurden. Durch langsames Abkühlen erhielt ich fingerlange, dicke Nadeln; aus heissem Benzol krystallisirt die Verbindung in Würfeln. Die Krystalle rauchen anfangs an der Luft, jedoch rührt dies von dem anhaftenden Phosphoroxychlorid her. Durch mehrfaches Umkrystallisiren und Trockenen über Natronkalk kann man das Chlorid leicht völlig rein erhalten. Es schmilzt bei 79°. Im Vacuum lässt

es sich nicht destilliren, ohne sich zu zersetzen. Wirft man die Krystalle in Wasser, so bleiben sie einige Zeit unbenetzt und schwimmen unzersetzt oben auf. Allmählich aber lösen sie sich vollständig darin unter Bildung von salzsaurem Xylidin, Salzsäure und Phosphorsäure. In warmem Wasser schmelzen die Krystalle zu einem gelben Oel, welches sich unter heftiger Reaktion mit dem Wasser zersetzt. Die Zersetzung findet nach folgender Gleichung statt:

$$C_6H_3(CH_3)_2NHPOCl_2 + 3H_2O =$$
$$C_6H_3(CH_3)_2NH_2HCl + HCl + H_3PO_4.$$

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aether, schwerer in Petroleumaether. Mit Alkoholen und Phenolen bildet sie schön krystallisirende Ester; sie muss vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt werden, da sie sonst in kurzer Zeit zersetzt wird. Der Körper ist ziemlich leicht zu verbrennen.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,4228 gr Substanz lieferten 0,6208 gr CO_2 und 0,1749 gr H_2O, entsprechend 0,1693 gr C und 0,0194 gr H oder 40,04 % C und 4,59 % H.

Gefunden:	Berechnet:
40,04 % C	40,33 % C
4,59 % H	4,20 % H

Zwei Chlor-Bestimmungen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,5810 gr Substanz gaben 0,6970 gr AgCl entspricht 0,1724 gr Cl oder 29,67 % Cl.

II. 0,3943 gr Substanz gaben 0,4774 gr AgCl, entsprechend 0,1181 gr Cl oder 29,95 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
29,83 % Cl	I. 29,67 % Cl
	II. 29,95 % Cl

Zwei Phosphor-Bestimmungen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,4414 gr Substanz gaben 0,0578 gr P (0,2069 gr $Mg_2P_2O_7$) oder 13,09 % P.

Gefunden:	Berechnet:
13,09 % P	13,02 % P

II. 0,3751 gr Substanz gaben 0,0493 gr P (0,1767 gr $Mg_2P_2O_7$) oder 13,15 % P

Gefunden:	Berechnet:
13,15 % P	13,02 % P.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,3225 gr Substanz lieferten 15 ccm N bei 8° C. und 776,5 mm Druck, entsprechend 0,0185 gr N.

Gefunden:	Berechnet:
5,74 % N	5,88 % N.

Die dem m-Xylidin-n-oxychlorphosphin entsprechende Phosphinsäure

$$C_6H_3(CH_3)_2NHPO(OH)_2$$

kann, wie wir oben gesehen, durch Behandeln mit Wasser nicht abgeschieden werden. Auch in Form ihrer Salze konnte ich sie durch Einwirkung verdünnter Alkalien nicht erhalten. Sobald soviel Alkali vorhanden ist, dass die anorganischen Säuren gesättigt sind, trübt sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem m-Xylidin. Dasselbe Verhalten zeigen auch Anilin und die drei isomeren Toluidine, auch hier können die entsprechenden Phosphinsäuren aus den n-Oxychlorphosphinen nicht abgeschieden werden. Auch nach der Methode von Anschütz zur Darstellung von organischen Säuren aus Chloriden durch Einwirkung von Oxalsäure konnte ich die n-Phosphinsäure nicht erhalten. Ich löste zu diesem Zweck 2 Mol. des Chlorids in einer genügenden Menge Xylols, fügte 3 Mol. entwässerter Oxalsäure hinzu und erwärmte die Mischung in einem Kölbchen mit Steigerohr bei ungefähr 110 bis 120° C. Unter reichlicher Salzsäure-Entwicklung ging die Reaktion vor sich. Es konnte jedoch in

dem Reaktionsprodukt nur unveränderte Oxalsäure und Oxalylxylid nachgewiesen werden. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2C_6H_3(CH_3)_2NHPOCl_2 + 3(COOH)_2 = CO-NH(CH_3)_2C_6H_3 \\ | \\ CO-NH(CH_3)_2C_6H_3 + 4HCl + 2HPO_3 + 2CO_2 + 2CO.$$

Allen diesen Versuchen nach scheint man als wahrscheinlich annehmen zu können, dass die m-Xylidin-n-phosphinsäure in freiem Zustande nicht existenzfähig ist.

Verschiedene Versuche, in den Kern der Verbindung Brom einzuführen, misslangen; die sich bildende Bromwasserstoffsäure spaltet das n-Oxychlorphosphin in salzsaures m-Xylidin und Phosphorsäure. Das salzsaure m-Xylidin wird natürlich sehr bald von Brom angegriffen und Brom tritt hier in den Kern ein.

Auch Nitro-Gruppen lassen sich nicht in den Kern des Chlorids einführen. Die geringsten Mengen von Salpetersäure veranlassen Zersetzung der Verbindung.

m-Xylidin-n-phosphinsäureaethylester.

$$C_6H_3(CH_3)_2NHPO(C_2H_5O)_2$$

$$\left[{}^{(CH_3)}_{1}\,{}^{(CH_3)}_{3}\,{}^{(NH_2)}_{4}\right]$$

Die Darstellung des Diaethylesters ist nur mit absolut wasserfreiem Alkohol möglich; der geringste Wassergehalt wirkt bei der Bildung störend.

8 Gramm a-m-Xylidin-n-oxychlorphosphin wurden in einem trockenen Glaskölbchen mit langem Steigerohr in ungefähr 20 ccm absoluten Alkohols gelöst und im Wasserbade vorsichtig auf 50—75° C. erwärmt. Die Esterbildung geht allmählich vor sich und man vermeidet besser, die Flüssigkeit bis zum Sieden zu erhitzen. Nach mehrstündiger Einwirkung,

wenn die Veresterung, die sich unter Abscheidung von Salzsäure vollzieht, nahezu vollendet, kann man die Flüssigkeit einige Minuten lang tüchtig kochen lassen, um die verhältnismässig grossen Mengen von Salzsäuregas zu verjagen. Es war nicht möglich, den Ester durch Verdunsten des Alkohols krystallinisch zu erhalten; die Leichtlöslichkeit desselben und die Anwesenheit öliger, in Alkohol ebenfalls löslicher Substanzen verhinderten die Krystallisation. Isoliren konnte ich den Ester nur auf folgende Weise: Das Gemisch wurde in einem Scheidetrichter mit kaltem Wasser ausgeschüttelt. Die schmierigen Bestandteile lösten sich fast vollkommen darin auf, und der Ester sammelte sich als schweres Oel am Boden an. Dieses wurde in Aether gelöst, die aetherische Lösung von der wässrigen Schicht getrennt und mit geglühter Pottasche getrocknet. Aus dieser Lösung krystallisirte der Ester beim Verdunsten des Aethers in Form weisser, wachsweicher Blättchen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren erhielt ich den Körper völlig rein, doch beträgt die Ausbeute bei vorsichtigster Operation höchstens 10 bis 15 %. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und auch in heissem Wasser; in letzterem allerdings unter Zersetzung. In kaltem Wasser ist er unlöslich. Natronlauge wirkt in der Kälte nur langsam auf den Ester ein, beim Erwärmen wird er sehr schnell verseift. Der Ester schmilzt bei 96 ° und verbrennt ziemlich leicht.

Die Elementaranalyse ergab:

0,2177 gr Substanz lieferten 0,4461 gr CO_2 und 0,1571 gr H_2O, entsprechend 0,1216 gr C und 0,0174 gr H oder 55,88 % C und 8,01 % H.

Gefunden:	Berechnet:
55,88 % C	56,03 % C
8,01 % H	7,78 % H

m-Xylidin-n-phosphinsäure-phenylester.

1 3 4 $C_6H_3(CH_3)_2NHPO(C_6H_5O)_2$

Dieser Ester lässt sich verhältnismässig leicht und lohnend gewinnen.

3,75 gr (2 Mol.) völlig wasserfreien Phenols wurden mit 4,75 gr (1 Mol.) m-Xylidin-n-oxychlorphosphins im Kölbchen eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt; die Masse wurde bald flüssig und die Esterbildung begann. Nach und nach wurde die Temperatur durch Erwärmen über der freien Flamme gesteigert und bis zum Siedepunkte des Phenols erhöht. Einige Zeit liess ich die Masse kochen, sowohl um das bei der Einwirkung frei werdende Salzsäuregas, als auch vielleicht überschüssiges Phenol zu verflüchtigen; letzteres gerade ist bei der Krystallisation sehr störend. Nach Beendigung der Reaktion war die Masse dickflüssig geworden; beim Erkalten wurde sie krystallinisch. Sie wurde in heissem, absolutem Alkohol gelöst und krystallisirte aus dieser Lösung in Tafeln, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren rein weiss erhalten wurden; sie schmelzen bei 115°.

Der Diphenylester ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in Wasser; in Säuren oder Alkalien ist er unlöslich und nicht unzersetzt destillirbar.

Die Elementaranalyse ergab:

0,1711 gr Substanz lieferten 0,4252 gr CO_2 und 0,0907 gr H_2O, entsprechend 0,1159 gr C und 0,01007 gr H oder 67,77 % C und 5,88 % H.

Gefunden:	Berechnet:
67,77 % C	67,98 % C
5,88 % H	5,66 % H

m-Xylidin-n-phosphinsäurekresylester.

1 3 4 $C_6H_3(CH_3)_2NHPO[C_6H_4(CH_3)O]_2$

Berechnete Mengen, 4,3 gr wasserfreien p-Kresols und 4,7 gr m-Xylidin-n-oxychlorphosphins wurden im Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Auch hier begann, wie beim Diphenylester, die Veresterung sogleich nach dem Schmelzen unter Entwickelung von Salzsäuregas; ich vermied es auch hierbei, die Temperatur sogleich zu steigern, sondern erwärmte erst einige Zeit auf dem Wasserbade. Im umgekehrten Falle betrug die Ausbeute kaum 10 %, während ich durch langsames Einwirken 20 bis 30 % der angewandten Substanzen erhielt. Zum Schluss erwärmte ich im Oelbade und steigerte die Temperatur allmählich bis gegen 200 °, dem Siedepunkt des para-Kresols; die Flüssigkeit wurde dann kurze Zeit im Sieden erhalten, bis kein Salzsäuregas mehr entwich. Die Masse, welche beim Erkalten zu einem dickflüssigen Oel geworden, wurde in heissem, absolutem Alkohol aufgenommen und aus diesem durch mehrfaches Umkrystallisiren rein gewonnen. Der Ester schmilzt bei 119 °; er ist in Alkohol und Aether leicht, in Säuren und Alkalien nicht löslich und lässt sich nicht destilliren.

Die Elementaranalyse ergab:

0,1550 gr Substanz lieferten 0,3924 gr CO_2 und 0,0901 gr H_2O, entsprechend 0,10701 gr C und 0,0100 gr H oder 69,04 % C und 6,45 % H.

Gefunden:	Berechnet:
69,04 % C	69,29 % C
6,45 % H	6,29 % H

Einwirkung von Anilin auf m-Xylidin-n-oxychlorphosphin.

Ebenso, wie die beiden Cl-Atome durch Alkyl- oder Phenyl-Reste ersetzbar sind, lassen sich auch

Amin-Reste einführen. Es entstehen hierdurch sehr beständige Verbindungen, die man als tertiäre n-Phosphinoxyde mit gemischten Aminresten auffassen kann.

Man nimmt hier zweckmässig nicht, wie erforderlich, auf 1 Mol. des Ausgangskörpers 4 Mol. Anilin, sondern einen grossen Ueberschuss des ersteren; denn die Erwärmung beim Eintritt der Reaktion, welche ziemlich heftig verläuft, ist so gross, dass ein Teil des n-Oxychlorphosphins ohnehin zersetzt wird. Zur Darstellung des m-Xylidin-dianilin-n-phosphinoxyds

$$C_6H_3(CH_3)_2NHPO(C_5H_6NH)_2$$
$$1\ 3\quad 4$$

wurden sechs Gramm m-Xylidin-n-oxychlorphosphins in einem Kölbchen mit drei Gramm wasserfreien Anilins übergossen. Schon in der Kälte wird das Chlorid angegriffen, das Gemisch erhitzt sich sehr stark; es ist deshalb besser, das Gefäss in Eiswasser zu stellen. Nach Beendigung der Reaktion wurde die ölige Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen, in welchem sie zu rotbraunen Klumpen erstarrte.

Die Bildung dieses n-Phosphinoxydes verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3(CH_3)_2NHPOCl_2 + 4C_6H_5NH_2 =$$
$$C_6H_3(CH_3)_2NHPO(C_6H_5NH)_2 + 2C_6H_5NH_2HCl.$$
$$1\ 3\quad 4$$

Die Masse wurde nun mehrmals mit verdünnter Salzsäure gekocht, zwecks Ueberführung unveränderten Anilins in salzsaures Salz, dann mit Wasser gewaschen, um das salzsaure Anilin zu entfernen, und in absolutem Alkohol gelöst. Aus der heissen Lösung krystallisirte das n-Phosphinoxyd in violett gefärbten, feinen Nadeln, die mit Hülfe des Thontellers von der anhaftenden Mutter-

lauge befreit werden konnten. Die Substanz schmilzt bei 155° und ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Essigsäure, schwer löslich in Benzol, in Petroleumaether unlöslich. Auch in starken Alkalien ist die Verbindung etwas löslich.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,1690 gr Substanz lieferten bei 12,5° und 754 mm Druck 17 ccm N, entsprechend 0,0199 gr N oder 11,81 % N.

Gefunden:	Berechnet:
11,81 % N	11,96 % N.

Das Mononitro-Xylidindianilin-n-phosphinoxyd

$C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2NHPO(C_6H_4NO_2NH)_2$
1 3 4

konnte ich in derselben Weise darstellen, wie bei dem Mononitro-m-Xylidin-n-phosphinoxyd angegeben. Ich löste das Xylidin-dianilin-n-phosphinoxyd in Eisessig und setzte conc. Salpetersäure hinzu. Die Flüssigkeit färbte sich zuerst dunkelbraun, dann gelb; sie wurde in viel Wasser gegossen, in welchem sich die Nitro-Verbindung in Form äusserst feiner, hellbrauner Nadeln ausschied. In Essigsäure, Alkohol und Chloroform ist der Körper leicht löslich, in Petroleumaether unlöslich. Er schmilzt bei 172°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,1554 gr Substanz lieferten bei 20° und 753 mm Druck 24,2 ccm N, entsprechend 0,0274 gr N oder 17,64 % N.

Die Theorie verlangt 17,30 % N; es entspricht also die Zusammensetzung der oben angeführten Formel, d. i., es hat in jedem der drei Reste eine NO_2-Gruppe Platz gegriffen.

Einwirkung von o-Toluidin auf m-Xylidin-n-oxychlorphosphin.

Die Reaktion verläuft gerade so, wie beim Anilin. Wenn auch der Prozess 4 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. n-Oxychlorphosphin erfordert, so nimmt man auch hier besser einen Ueberschuss an letzterem. Die Einwirkung ist eine ziemlich heftige und ist rasch beendet. Beim Eingiessen in Wasser wurde jedoch das Gemisch nicht fest, sondern sank als harzige, schmierige Masse zu Boden. Erst durch längeres Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser wurde diese fest und konnte nun in absolutem Alkohol gelöst werden. Hieraus krystallisirte die Verbindung, das m-Xylidindi-o-toluidin-n-phosphinoxyd

$$C_6H_3(CH_3)_2NHPO[C_6H_4(CH_3)NH]_2$$
$$\quad 1\ 3\quad 4$$

in Form kleiner weisser, warzenförmig gruppirter Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 163°.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,4311 gr Substanz lieferten 1,0851 gr CO_2 und 0,2803 gr H_2O, entsprechend 0,2959 gr C und 0,0311 gr H oder 68,64 % C und 7,22 % H.

Gefunden:	Berechnet:
68,64 % C	68,86 % C
7,22 % H	6,86 % H

Einwirkung von m-Xylidin auf m-Xylidin-n-oxychlorphosphin.

Nach Versuchen, welche A. Michaelis und G. Schulze mit dem Anilin-n-oxychlorphosphin in Zusammenwirkung mit Anilin anstellten, constatirten sie, dass sich der Gleichung

$$2C_6H_5NH_2 + C_6H_5NHPOCl_2 =$$
$$(C_6H_5NH)_2POCl_3 + C_6H_5NH_2HCl$$

entsprechend das Dianilin-n-oxychlorphosphin neben salzsaurem Anilin bildete, wenn sie rechtzeitig die

Reaktion unterbrachen und das Gemisch in Wasser schütteten. Doch war die Ausbeute eine ganz minimale. Die Einwirkung des m-Xylidins auf m-Xylidin-n-oxychlorphosphin ist indessen eine so heftige, dass, wenn sich wirklich Di-m-Xylidin-n-oxychlorphosphin gebildet hätte, dasselbe sofort durch die erzeugte Wärme zersetzt worden wäre. Es gelang mir bei keinem dieser Versuche auch nur Spuren der Verbindung zu erhalten, es bildete sich nur das schon erwähnte m-Xylidin-n-phosphinoxyd, das durch Bestimmung des Schmelzpunktes als solches charakterisirt wurde.

Di-m-Xylidin-n-oxychlorphosphin.

A. Michaelis und v. Soden einerseits und P. Rudert andrerseits beobachteten ferner, dass wenn man Phosphoroxychlorid auf Anilin oder Toluidine im Verhältnis 1 Mol.: 4 Mol. einwirken lässt, oder wenn mit Aether verdünnte Amine mit Phosphoroxychlorid im Ueberschuss erhitzt werden, sich neben dem n-Phosphinoxyd das secundäre Oxychlorphosphin

$$(C_6H_5NH)_2POCl$$

bildet. Sie hielten jedoch das Chlorid für nicht beständig gegen Wasser und beschränkten sich darauf, die Säure durch Ausziehen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Natronlauge in das Natriumsalz überzuführen und durch Ausfällen mit verdünnter Salzsäure rein darzustellen. Neuerdings bestätigten A. Michaelis und G. Schulze diese Versuche; es gelang ihnen sogar, das Chlorid zu erhalten, jedoch nicht durch Behandlung der freien Base mit Phosphoroxychlorid. Von der Annahme ausgehend, dass sich bei längerer Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Anilin der Prozess verzögere,

indem sich zuerst salzsaures Anilin bilde und dieses dann mit dem übrig gebliebenen Phosphoroxychlorid in Reaktion trete, und im Hinblick auf die von A. Michaelis erforschte grosse Reaktionsfähigkeit der salzsauren Salze mit Thionylchlorid, benutzten sie die salzsauren Salze und entsprechend weniger Phosphoroxychlorid.

Eine Reihe von Versuchen dieser Art habe ich mit a-m-Xylidin ausgeführt, zuerst in der von A. Michaelis und P. Rudert angegebenen Weise: 100 Gramm m-Xylidin wurden in einem Kolben mit 32 Gramm Phosphoroxychlorid einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und zuletzt über der freien Flamme erhitzt. Die anfangs feste, nun wieder geschmolzene Masse wurde in Wasser gegossen, worin sie zu grünlich-grauen Klumpen erstarrte. Diese wurden verrieben, die pulverförmige Masse längere Zeit auf dem Filter mit Wasser gewaschen, das Pulver mit Natronlauge digerirt und das Filtrat hiervon mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Hierbei entstand ein flockiger Niederschlag, den ich zunächst für die Säure des secundären n-Oxychlorphosphins hielt. Die Analyse zeigte jedoch, dass ich es nicht mit dieser Säure, sondern mit dem schon erwähnten m-Xylidin-n-phosphinoxyd zu thun hatte, welches in Alkalien etwas löslich ist, durch Säuren aber wieder abgeschieden wird.

Auch die von A. Michaelis und v. Soden angegebene Methode zur Darstellung der Säure des Dianilin-n-oxychlorphosphins unter Anwendung von mit Aether verdünntem Phosphoroxychlorid versagten beim m-Xylidin.

Nach dem von A. Michaelis und Schulze vorgezeichneten Wege zur Darstellung des Monochlorids erhitzte ich in einem trockenen Kolben am Rückflusskühler fünfzig Gramm (2 Mol.) gepulverten,

absolut staubtrockenen salzsauren m-Xylidins mit fünfundzwanzig Gramm (1 Mol) Phosphoroxychlorids, unter Vermeidung des geringsten Zutrittes von Feuchtigkeit, zwei Tage lang im Oelbade bei 120°. Eine herausgenommene Probe wurde mit verdünnter Natronlauge ausgezogen und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure versetzt; hatte sich in dem Gemisch schon Monochlorid gebildet, so musste ein Zusatz von Salzsäure in dem alkalischen Auszug einen Niederschlag der entsprechenden Phosphinsäure hervorrufen. Dies geschah jedoch nicht. Ich steigerte nun die Temperatur des Oelbades auf 140 bis 150° und erhitzte noch weitere 24 Stunden lang. Das Reaktionsgemisch schied ich nun in zwei Teile. Die eine Hälfte schmolz ich über der freien Flamme und goss die flüssige Masse in viel Wasser, in welchem sie zu schwarzen Klumpen erstarrte. Letztere wurden zu Pulver zerrieben und zur Entfernung von noch zurückgebliebenem salzsauren Salz mit Wasser gewaschen. Dann löste ich das Pulver in heissem Alkohol, kochte die schwarzbraune Flüssigkeit mit frisch geglühter Tierkohle und stellte das Filtrat in kleinen Portionen zum Auskrystallisiren zur Seite. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb jedoch nur eine schwarze, harzige Masse zurück, aus der die gesuchte Verbindung nicht erhalten werden konnte. Die andere Hälfte behandelte ich wiederum mit Natronlauge und Salzsäure, aber auch hier konnte die dem Chlorid entsprechende Phosphinsäure nicht nachgewiesen werden.

Die hier angeführten Versuche wurden oftmals wiederholt, es gelang mir jedoch in keinem Falle, zu dem secundären n-Oxychlorphosphin oder auch der Säure zu gelangen; wahrscheinlich ist, und die Angaben von A. Michaelis und G. Schulze, be-

treffend die schwierigere Darstellung der Di-Toluidin-n-oxychlorphosphine gegenüber dem Di-n-Oxychlorphosphin des Anilins bestätigen dieses, dass die Anwesenheit der beiden CH_3-Gruppen im Kern des m-Xylidins die Bildung dieser Verbindung erschwert, wenn nicht unmöglich macht.

Tri-p-Xylidin-n-phosphinoxyd.

$$[C_6H_3(CH_3)_2NH]_3PO$$
$$\left[\underset{1}{(CH_3)}\underset{4}{(CH_3)}\underset{2}{(NH_2)}\right]$$

Diese Verbindung kann ebenfalls durch direktes Eintragen von Phosphoroxychlorid in reines p-Xylidin oder auch in die mit Aether verdünnte Base erhalten werden. Um das n-Phosphinoxyd rein und ungefärbt zu haben, ist es ratsam, das sogen. chemisch reine p-Xylidin des Handels vor der Verwendung zu destilliren; nur so lässt sich die Verbindung rein weiss darstellen.

Zu 72 Gramm p-Xylidin wurden allmählich 16 Gramm Phosphoroxychlorid in ganz kleinen Mengen hinzugefügt. Die Reaktion ging unter starker Erwärmung vor sich und die Masse erstarrte bald darauf; sie wurde wieder geschmolzen und in Wasser gegossen, in welchem sie in Form harter, spröder Stücke erstarrte. Diese wurden fein gerieben und das Pulver zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser, darauf mit destillirtem Wasser gewaschen und nun in Eisessig gelöst, was allerdings, viel schwerer erfolgt, als bei dem n-Phosphinoxyd des m-Xylidins. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung direct völlig rein aus. Sie tritt in blendend weissen, äusserst feinen Nadeln auf, die in Essigsäure relativ leicht, in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff schwerer, in Aether und Benzol sehr schwer

löslich sind. Starken Alkalien gegenüber zeigt die Verbindung dasselbe Verhalten, wie das m-Xylidin-n-phosphinoxyd, sie ist etwas darin löslich und wird beim Verdünnen mit Wasser wieder ausgeschieden. Die Subsanz ist sehr schwer verbrennlich; sie schmilzt bei 247 °.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,2240 gr Substanz lieferten bei 14 ° C und 749,5 mm Druck 19,5 ccm N, entsprechend 0,0226 gr N.

Gefunden:	Berechnet:
10,09 % N	10,31 % N.

Mononitro-tri-p-Xylidin-n-phosphinoxyd.

1 4 2 $[C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2NH]_3PO$.

Gegen conc. Salpetersäure ist das Tri-p-Xylidin-n-phosphinoxyd nicht so beständig, wie das des m-Xylidins. Wendet man die Salpetersäure hier unverdünnt an, so tritt keine Substitution der Wasserstoffatome durch NO_2-Gruppen ein, sondern eine Zersetzung des n-Phosphinoxydes ist die Folge. Nur unter Anwendung von mit Eisessig sehr verdünnter Salpetersäure gelang die Nitrirung.

3 Gramm Tri-p-Xylidin-n-phosphinoxyds wurden im Becherglase in ungefähr 60 ccm Eisessig gelöst und 10 ccm conc. Salpetersäure, die mit der dreifachen Menge Eisessig verdünnt war, hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbte sich etwas bräunlich; sie wurde zehn Minuten lang ganz gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten krystallisirte die Nitroverbindung nicht aus, sondern sie konnte nur durch Eingiessen der Reaktionsflüssigkeit in viel Wasser gewonnen werden; hier fiel sie in glänzenden, gelbroten feinen Nadeln zu Boden. Diese wurden in Eisessig gelöst und wieder mittels Wasser abgeschieden; so wurde die Substanz rein erhalten.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind fast dieselben, wie bei der analogen Verbindung des m-Xylidins. Der Körper verpufft beim Erhitzen und schmilzt bei 214 °.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,1548 gr Substanz lieferten 0,3006 gr CO_2 und 0,0716 gr H_2O, entsprechend 0,0819 gr C und 0,0079 g H.

Gefunden:	Berechnet:
52,95 % C	53,13 % C
5,13 % H	4,98 % H

Para-Xylidin-n-oxychlorphosphin.

$C_6H_3(CH_3)_2NHPOCl$,

$\left[\begin{smallmatrix}(CH_3)(CH_3)(NH_2)\\ 1\quad 4\quad 2\end{smallmatrix}\right]$

Dieses ist das beständigste von allen Xylidin-n-oxychlorphosphinen, was sich sowohl bei der Darstellung, wie auch bei der Verarbeitung zu Derivaten zeigt. Auch verlief die Darstellung desselben aus salzsaurem Salz ohne gleichzeitige Schmierenbildung, wie das bei dem m-Xylidin-n-oxychlorphosphin der Fall ist, was jedoch auch in der grösseren Reinheit des im Handel vorkommenden p-Xylidins seinen Grund haben kann.

25 Gramm (1 Mol.) salzsauren para-Xylidins wurden in einem mit langem Steigrohr versehenen Kolben mit 50 Gramm (2 Mol.) Phosphoroxychlorids im Oelbade auf 120 bis 130 ° erwärmt. Das salzsaure Salz löste sich bald im Phorphoroxychlorid zu einer wasserhellen Flüssigkeit, worauf die Erwärmung unterbrochen wurde. Nach kurzer Zeit erstarrte die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche in wenig heissem, wasserfreiem Benzol gelöst und durch Filtration von ungelösten Beimengungen befreit wurde. Aus dem Lösungsmittel krystallisirte das p-Xylidin-n-oxychlorphosphin warzenförmig. Härtere und zur Analyse geeignetere, weil wider-

standsfähigere Krystalle erhielt ich, wenn ich die heisse Benzollösung mit dem gleichen Volumen Petrolaether versetzte und erkalten liess. Die Verbindung schmilzt bei 119°; sie lässt sich im luftverdünnten Raume ebenfalls nicht ohne Zersetzung destilliren. In kaltem Wasser löst sie sich, wenn auch sehr langsam, unter Zerfall in salzsaures para-Xylidin, Salzsäure und Phosphorsäure; in heissem Wasser schmilzt sie zu einem gelben Oel, das zu Boden sinkt und nun von dem Wasser energisch zersetzt wird. Sie ist leicht löslich in Benzol, Aether, Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Petrolaether.

Die hiervon abgeleitete Phosphinsäure

$$C_6H_3(CH_3)_2NHPO(OH)_2$$

konnte auf die beim m-Xylidin versuchte Weise mit Ammoniak und Salzsäure auch nicht dargestellt werden. Ebenso liessen sich Brom oder NO_2-Gruppen nicht ohne Zerfall der Verbindung in den Kern des p-Xylidin-n-oxychlorphosphins einführen.

Die Analyse ergab:

0,2815 gr Substanz lieferten 0,4148 gr CO_2 und 0,1103 gr H_2O, entsprechend 0,1131 gr C und 0,0122 gr H oder 40,18 % C und 4,35 % H.

0,4213 gr Substanz lieferten bei 16° C. und 768 mm Druck 21,2 ccm N, entsprechend 0,0249 gr N.

0,2417 gr Substanz lieferten 0,2952 gr AgCl, entsprechend 0,0730 gr Cl.

0,6610 gr Substanz lieferten 0,3046 gr $Mg_2P_2O_7$ oder 0,0850 gr P.

Gefunden:	Berechnet:
40,18 % C	40,33 % C
4,35 % H	4,20 % H
5,92 % N	5,88 % N
30,02 % Cl	29,83 % Cl
12,86 % P	13,02 % P

p-Xylidin-n-phosphinsäurephenylester.

$C_6H_3(CH_3)_2NHPO(C_6H_5O)_2$

$\left[\begin{matrix}(CH_3)(CH_3)(NH_2) \\ 1 \quad 4 \quad 2\end{matrix}\right]$

Hier konnte ich, der Beständigkeit des p-Xylidins-n-oxychlorphosphins wegen, genau berechnete Mengen anwenden. 4,75 gr p-Xylidin-n-oxychlorphosphins wurden in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen mit 3,75 gr völlig wasserfreien Phenols zusammen im Oelbade einige Stunden lang auf ungefähr 120° erwärmt. Die Esterbildung war fast vollendet und wurde durch Steigerung der Temperatur auf 200° zu Ende geführt. Der Prozess verlief auch hier unter Entweichen grosser Mengen von Salzsäuregas. Die dickflüssige Masse wurde in dem gleichen Volumen heissen, absoluten Alkohols gelöst und krystallisirte hieraus sehr bald in etwas gefärbten, sechsseitigen Tafeln von starkem Lichtbrechungsvermögen. Mit Hülfe von Thonteller wurden sie frei von anhaftender Mutterlauge und so völlig rein erhalten. In Alkohol und Aether ist der Ester leicht löslich, ebenso in Chloroform; unlöslich ist er in Wasser. Säuren und Alkalien verseifen ihn nicht; im Vacuum ist er ebenfalls nicht unzersetzt destillirbar. Der Schmelzpunkt liegt bei 121°.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,2154 gr Substanz lieferten 0,5360 gr CO_2 und 0,1127 gr H_2O, entsprechend 0,1461 gr C und 0,0125 gr H.

Gefunden:	Berechnet:
67,86 % C	67,98 % C
5,81 % H	5,66 % H

Mono-p-Xylidin-n-phosphinsäure-p-Kresylester.

$C_6H_3(CH_3)_2NHPO[C_6H_4(CH_3)O]_2$.

Die Darstellung ist, abgesehen von der erforderlichen höheren Temperatur, fast genau so, wie beim Diphenolester. Es wurden 2 Mol. Phenols mit 1 Mol. para-Xylidin-n-oxychlorphosphins einige Zeit im Oelbade bei 130 bis 150° erwärmt und die Temperatur wurde gegen Ende der Reaktion auf 200 bis 220° gesteigert. Aus dem dickflüssigen, braunen Oel wurde der Ester durch Auflösen in heissem, absolutem Alkohol und Verdunsten desselben in Form rhombischer Tafeln gewonnen. Er schmilzt bei 143° und löst sich leicht in Alkohol und Aether; in Wasser ist er unlöslich. Durch verdünnte Säuren und Alkalien wird er nicht verseift; ebenso wenig lässt er sich destilliren.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,2612 gr Substanz lieferten 0,6620 gr CO_2 und 0,1492 gr H_2O, entsprechend 0,1805 gr C und 0,0165 gr H.

Gefunden:	Berechnet:
69,12 % C	69,29 % C
6,34 % H	6,29 % H

Einwirkung von Anilin auf p-Xylidin-n-oxychlorphosphin.

Die Reaktion verläuft auch hier viel glatter wie bei dem m-Xylidin-n-oxychlorphosphin. Die beiden Agentien wirken schon in der Kälte energisch auf einander ein unter grosser Erwärmung; zum Ende erhitzte ich noch ganz kurze Zeit über der freien Flamme. Dann wurde das harzige Reaktionsprodukt etliche Male mit sehr verdünnter Salzsäure gekocht, bis es, abgekühlt, eine feste Masse war. Diese wurde zerrieben, zur Entfernung des salz-

sauren para-Xylidins mit kaltem Wasser gewaschen und in heissem absolutem Alkohol gelöst. Hieraus krystallisirte die Verbindung, das p-Xylidin dianilin-n-phosphinoxyd.

$$C_6H_3(CH_3)_2NHPO(C_6H_5NH)_2$$
$$1\ 4\quad 2$$

in kleinen weissen Blättchen, welche, durch nochmalige Krystallisation gereinigt, den Schmelzpunkt 167° haben. Der Körper zeigt gegen Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure grosse Löslichkeit; unlöslich ist er in Petroleumaether und Alkalien.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,3704 gr Substanz lieferten 0,9269 gr CO_2 und 0,2112 gr H_2O, entsprechend 0,2528 gr C und 0,0234 gr H.

Gefunden:	Berechnet:
68,24 % C	68,37 % C
6,33 % H	6,26 % H

Einwirkung von o-Toluidin auf p-Xylidin-n-oxychlorphosphin.

4 Mol. o-Toluidins und 1 Mol. p-Xylidin-n-oxychlorphosphins entsprechende Gewichtsmengen liess ich in einem Kölbchen auf einander einwirken. Die Reaktion verlief unter so grosser Erwärmung, dass eine Abkühlung des Gefässes geboten erschien. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wurde die resultirende harzige Masse fest und nach dem Auswaschen mit Wasser wurde sie in heissem Alkohol gelöst. Die Reingewinnung der Substanz aus der alkoholischen Lösung war etwas umständlich, weil die Krystalle von färbenden Beimengungen schwer zu befreien waren. Das p-Xylidin di-o-toluidin-n-phosphinoxyd

$$C_6H_3(CH_3)_2NHPO[C_6H_4(CH_3)NH]_2$$
$$1\ 4\quad 2$$

tritt in feinen weissen Nadeln, warzenförmig gruppirt, auf. Sein Schmelzpunkt liegt bei 199°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen der vorhergehenden Verbindung ziemlich gleich.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,2116 gr Substanz lieferten 0,5346 gr CO_2 und 0,1348 gr H_2O, entsprechend 0,1458 gr C und 0,0149 gr H.

Gefunden:	Berechnet:
68,90 % C	68,86 % C
7,07 % H	6,86 % H

Einwirkung von p-Xylidin auf p-Xylidin-n-oxychlorphosphin.

Trotz der Beständigkeit des para-Xylidin-n-oxychlorphosphins gelang es mir nicht, durch Zusammenwirken von 1 Mol. desselben mit 2 Mol. para-Xylidins und rechtzeitige Unterbrechung nach der ersten Einwirkung das Di-p-Xylidin-n-oxychlorphosphin darzustellen. Das Reaktionsprodukt bestand hier ebenfalls nur aus der tertiären Verbindung, dem Tri-p-Xylidin-n-phosphinoxyd und einer harzigen Masse. Auch durch Einwirkung von 1 Mol. $POCl_3$ auf 4 Mol. p-Xylidins entstand keine secundäre Verbindung, da beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit Alkalilauge und Uebersättigen mit Salzsäure keine secundäre n-Phosphinsäure ausgefällt wurde, während Rudert bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Toluidine solche secundären Verbindungen, beziehungsweise deren n-Phosphinsäuren erhalten hat.

Mehrere Versuche, die ich zur Gewinnung des Di-p-Xylidin-n-oxychlorphosphins nach der von A. Michaelis und Schulze angegebenen Methode anstellte, gaben mir stets negative Resultate. Ich erhitzte 2 Mol. salzsauren Salzes mit 1 Mol.

Phosphoroxychlorid im Oelbad 48 Stunden lang am Rückflusskühler auf 120 °. Das salzsaure p-Xylidin blieb zum Teil ungelöst; das Gelöste erwies sich als p-Xylidin-n-oxychlorphosphin neben einer harzigen Masse, die jedoch die secundäre Verbindung nicht enthielt. Bei stärkerem Erhitzen schmolz schliesslich auch der Rest des salzsauren Salzes; die dickflüssige Masse in kaltem Wasser zu harten Klumpen erstarrend, wurde in derselben Weise behandelt, wie ich es beim m-Xylidin angegeben. Die secundäre Verbindung konnte jedoch nicht daraus gewonnen werden.

Tri-o-Xylidin-n-phosphinoxyd.

$$[C_6H_3(CH_3)_2NH]_3PO$$

$$\left[\underset{1}{(CH_3)}\underset{2}{(CH_3)}\underset{4}{(NH_2)}\right]$$

Zur Darstellung dieses Körpers wurde das feste o-Xylidin in aetherischer Lösung angewandt; lässt man das durch Erwärmen geschmolzene o-Xylidin direkt auf Phosphoroxychlorid einwirken, so wird die Temperatur durch die energische Einwirkung beider Agentien so gesteigert, dass die Substanz aus dem Gefäss geschleudert wird.

36 gr o-Xylidin wurden in wasserfreiem Aether gelöst und in einem Kochkölbchen, das zur Abkühlung in Eiswasser gestellt war, mit 8 gr Phosphoroxychlorid allmählich versetzt. Die Verbindung fiel als rötliches Pulver zu Boden. Der Aether wurde dann verdunstet, der Rückstand zunächst mit salzsäurehaltigem Wasser, nachher mit destillirtem Wasser gewaschen und in heissem absolutem Alkohol, in welchem die Substanz allerdings schwer löslich aufgenommen. Sehr bald krystallisirte das n-Phosphinoxyd beim Erkalten der Lösung in wohlausgebildeten, etwas rötlich gefärbten, rhombischen Prismen aus. Dieselben

sind in Alkohol, Chloroform und Aether ziemlich schwer, am leichtesten in Essigsäure löslich; in Alkalien unlöslich. Sie schmelzen bei 183°.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,2531 gr Substanz lieferten 0,6550 g CO_2 und 0,1707 gr H_2O, entsprechend 0,1786 gr C und 0,0189 gr H.

Gefunden:	Berechnet:
70,57 % C	70,76 % C
7,49 % H	7,37 % H

Mononitro-tri-o-Xylidin-n-phosphinoxyd.

$$[C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2NH]_3PO$$
$$1\ 2\ 4$$

Das Tri-o-Xylidin-n-phosphinoxyd ist im Gegensatz zu der analogen Verbindung des para-Xylidins bei der Einwirkung conc. Salpetersäure beständig. Die Darstellungsweise ist die gleiche wie bei dem Mononitro-m-Xylidin-n-phosphinoxyd. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirte die Nitro-Verbindung infolge ihrer Schwerlöslichkeit sofort in feinen, glänzenden, zitronengelben Nadeln aus, die bei 246° schmelzen und bei längerem Liegen an der Luft etwas rötliche Färbung annehmen. Die Verbindung lässt sich ebenfalls rein erhalten, wenn man das warme Reaktionsgemisch in kaltes Wasser giesst; sie scheidet sich sofort in fein verfilzten, gelben Nadeln aus, die denselben Schmelzpunkt zeigen. Die Substanz löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, etwas weniger leicht in Eisessig; in Benzol und Wasser ist sie schwer, in Aether und Petroleumaether geradezu unlöslich.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,5026 gr Substanz lieferten 0,9750 gr CO_2 und 0,2350 gr H_2O, entsprechend 0,2659 gr C und 0,0261 gr H.

Gefunden:	Berechnet:
52,90 % C	53,13 % C
5,19 % H	4,98 % H

o-Xylidin-n-oxychlorphosphin.

$C_6H_3(CH_3)_2NHPOCl_2$.
1 2 4

50 gr trockenen salzsauren o-Xylidins wurden mit 100 gr Phosphoroxychlorids längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt; die Reaktion wurde bei erhöhter Temperatur im Oelbade zu Ende geführt. Nach dem Ueberschichten mit Petroleumaether wurde die dickflüssige, braune Masse bald fest und krystallinisch, konnte jedoch nicht so verwertet werden, da die Krystalle mit einer schwarzen harzigen Masse stark verunreinigt waren. Nur durch siedenden Petroleumaether konnte ich die Krystalle von der harzigen Beimengung trennen. Aus dieser Lösung wurde nun das n-Oxychlorphosphin nicht durch Verdunsten erhalten, sondern die Lösung, da es in Berührung mit der Luft sofort mehr oder minder zersetzt wird, in wohlverschlossener Flasche in eine Kältemischung gestellt. Die Verbindung krystallisirte sofort an den Wandungen des Gefässes aus; nachdem die Mutterlauge abgegossen, wurden die Krystalle auf Fliesspapier abgepresst und, da sie noch etwas gelblich gefärbt waren, noch ein Mal umkrystallisirt. Es sind feine, weisse, sternförmig angeordnete Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 76° liegt. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Petroleumaether. In Wasser löst sie sich verhältnismässig leicht unter Zerfall in salzsaures o-Xylidin, Salzsäure und Phosphorsäure.

Die Phosphinsäure

$$C_6H_3(CH_3)_2NHP(OH)_2$$
$$1\ 2\quad 4$$

konnte ich auch hier nicht aus dem n-Oxychlorphosphin darstellen; sie scheint demnach nicht in freiem Zustande existenzfähig zu sein. Alkalien scheiden die freie Base aus dem Chlorid ab. Die Ester der Säure haben jedoch von allen isomeren Xylidinen das geringste Krystallisationsvermögen. Das o-Xylidin-n-oxychlorphosphin ist ohne Zerfall nicht nitrirbar; ebenso lässt sich Brom nicht in den Kern einführen; in jedem Falle entstehen Derivate des o-Xylidins.

Die Analysen des o-Xylidin-n-oxychlorphosphins ergaben:

0,1928 gr Substanz lieferten 0,2835 gr CO_2 und 0,0784 gr H_2O, entsprechend 0,0773 gr C und 0,0087 gr H.

0,2067 gr Substanz lieferten 0,0982 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,0274 gr P.

0,5106 gr Substanz lieferten 0,6243 gr AgCl, entsprechend 0,1544 gr Cl.

0,2802 gr Substanz lieferten bei 20° und 762 mm Druck 14,7 ccm N, entsprechend 0,0168 gr N.

Gefunden:	Berechnet:
40,10 % C	40,33 % C
4,51 % H	4,20 % H
13,26 % P	13,02 % P
30,23 % Cl	29,83 % Cl
6,02 % N	5,88 % N

o-Xylidin-n-phosphinsäure-phenylester.

$$C_6H_3(CH_3)_2NHPO(C_6H_5O)_2.$$
$$1\ 2\quad 4$$

In gleicher Weise wie die entsprechende Verbindung des m-Xylidins, aus 2 Mol. wasserfreien

Phenols und 1 Mol. o-Xylidin-n-oxychlorphosphins durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade dargestellt, krystallisirte dieser Körper erst nach ungefähr achttägigem Stehenlassen aus dem Reaktionsprodukt, einem dunkelbraunen schmierigen Oel, aus und konnte nur mit Hülfe eines Thontellers rein erhalten werden. Aus Alkohol konnte ich ihn wegen seiner Leichlöslichkeit nicht krystallinisch gewinnen. Die Ausbeute war eine ganz geringe. Der Ester tritt in Form feiner, weisser Nadeln auf und schmilzt bei 123°. Er löst sich ebenfalls in Aether und Chloroform, jedoch nicht so leicht als in Alkohol. In Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien ist er unlöslich; zur Destillation im luftverdünnten Raume ist er nicht geeignet.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,3826 gr Substanz lieferten 0,9499 gr CO_2 und 0,2023 gr H_2O, entsprechend 0,2590 gr C und 0,0254 gr H.

Gefunden:	Berechnet:
67,71 % C	67,98 % C
5,87 % H	5,66 % H

Die Darstellung des

o-Xylidin-n-phosphinsäure-p-Kresylesters

$$C_6H_3(CH_3)_2NHPO(C_6H_4CH_3O)_2$$
$$1\ 2\quad 4$$

geschah unter Anwendung höher Temperatur, sonst aber genau so, wie die der übrigen Ester. Die ölartige Flüssigkeit war stark mit harziger Masse verunreinigt, die in der Hauptsache wohl von unzersetztem p-Kresol herrühren mochte. Erst nachdem ich das braune Oel zur Entfernung der Verunreinigung mit ganz verdünnter Natronlauge digerirt hatte, krystallisirte der Ester aus alko-

holischer Lösung. Trotz mehrfachen Umkrystallisirens waren die Krystalle noch immer etwas gefärbt und erst nach dem Kochen der Lösung mit Tierkohle erhielt ich den Körper in Form weisser seideglänzender Nadeln. Der Ester schmilzt bei 148° und löst sich in Alkohol, Aether und Chloroform, nicht aber in kaltem Wasser; er lässt sich durch verdünnte Säuren oder Alkalien nicht verseifen und ist nicht destillirbar.

Eine Elemetaranalyse ergab:

0,1928 gr Substanz lieferten 0,4872 gr CO_2 und 0,1131 gr H_2O, entsprechend 0,1328 gr C und 0,0125 gr H.

Gefunden:	Berechnet:
68,92 % C	69,29 % C
6,51 % H	6,29 % H

Einwirkung von Anilin auf o-Xylidin-n-oxychlorphosphin.

4 Mol. Anilin liess ich in der Kälte auf 1 Mol. o-Xylidin-n-oxychlorphosphin einwirken. Das Chlorid löste sich unter grosser Erwärmung im Anilin auf und die Masse wurde kurze Zeit darauf fest; sie wurde über der Flamme wieder verflüssigt und in Wasser gegossen, in welchem sie zu festen Stücken erstarrte. Diese wurden mit ganz verdünnter Salzsäure gekocht, für den Fall, dass noch nicht zersetztes Anilin vorhanden wäre, welches selbst in ganz geringer Menge für die Reingewinnung der Verbindung störend wirkt. Die beim Kochen erweichten und nach dem Erkalten wieder fest gewordenen Stücke wurden zerrieben und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit

Wasser gewaschen. Aus absolutem Alkohol wurde das o-Xylidindianilin-n-phosphinoxyd

$$C_6H_3(CH_3)_2NHPO(C_6H_5NH)_2$$
$$1\ 2\ \ 4$$

in kleinen Blättchen krystallisirt erhalten. Die Substanz war etwas gefärbt und erst durch Kochen der Lösung mit Tierkohle erhielt ich sie rein weiss; sie hat den Schmelzpunkt 161° und ist in Alkohol und Essigsäure ziemlich leicht löslich, in Petroleumaether unlöslich.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,1879 gr Substanz lieferten 0,4706 gr CO_2 und 0,1094 gr H_2O, entsprechend 0,1283 gr C und 0,0121.

Gefunden:	Berechnet:
68,30 % C	68,37 % C
6,47 % H	6,26 % H

Einwirkung von o-Toluidin auf o-Xylidin-n-oxychlorphosphin.

Das o-Xylidindi-o-toluidin-n-phosphinoxyd

$$C_6H_3(CH_3)_2NHPO(C_6H_4CH_3NH)_2$$

wurde auf gleichem Wege wie das Anilid aus 4 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. a-o-Xylidin-n-oxychlorphosphin dargestellt. Die Verbindung ist von dem gleichzeitig gebildeten harzigen Produkt schwer zu trennen, und daher die Ausbeute infolge oftmaligen Umkrystallisirens eine ganz geringe. Das n-Phosphinoxyd krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 182° schmelzen. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Benzol; in Petroleumaether, sowie in Alkalien löst es sich nicht.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,1767 gr Substanz lieferten 0,4452 gr CO_2 und 0,1110 gr H_2O, entsprechend 0,1214 gr C und 0,0123 gr H.

Gefunden:	Berechnet:
68,71 % C	68,86 % C
6,97 % H	6,86 % H

Einwirkung von o-Xylidin auf o-Xylidin-n-oxychlorphosphin.

Um die bei direkter Einwirkung erzeugte und zersetzend wirkende grosse Erwärmung zu vermeiden, löste ich das n-Oxychlorphosphin in Benzol, stellte die Lösung zum Abkühlen in Eiswasser und fügte in kleinen Portionen die erforderliche Menge o-Xylidin hinzu. Es war so einer Erwärmung vorgebeugt, die A. Michaelis und Schulze beim Anilin als Grund zur Zersetzung der sich bildenden secundären Verbindung anführen. Trotzdem bildete sich nicht das Di-o-Xylidin-n-oxychlorphosphin; das pulverförmig zu Boden gefallene Reaktionsprodukt bestand aus Tri-a-o-Xylidin-n-phosphinoxyd.

Ebenso gelang es mir nicht, das Di-o-Xylidin-n-oxychlorphosphin durch Kochen von 4 Mol. salzsauren o-Xylidins mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid darzustellen. Es bildete sich in dem Maasse, als Phosphoroxychlorid vorhanden war, o-Xylidin-n-oxychlorphosphin. Der Rest des salzsauren Salzes blieb als solches unangegriffen zurück.

Auch eine secundäre n-Phosphinsäure vermochte ich nicht zu erhalten.